

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-147757

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 9 J 7/02

C 0 9 J 7/02

Z

B 2 9 D 30/00

B 2 9 D 30/00

B 3 2 B 27/32

B 3 2 B 27/32

Z

B 6 0 C 13/00

B 6 0 C 13/00

A

C 0 8 L 23/10

C 0 8 L 23/10

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-307934

(22) 出願日

平成8年(1996)11月19日

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 小川 裕一

栃木県宇都宮市平出工業団地27番地の2

王子製紙株式会社宇都宮研究センター内

(72) 発明者 中崎 素直

栃木県宇都宮市平出工業団地27番地の2

王子製紙株式会社宇都宮研究センター内

(54) 【発明の名称】 タイヤ用粘着シート

(57) 【要約】

【課題】 タイヤに貼着使用する粘着シートに関し、タイヤ表面に強固に接着でき、剥がしたときに糊残りがなく、表面基材の変色を起こさないタイヤ用粘着シートを供給する。

【解決手段】 表面基材、粘着剤層、剥離シートが積層されてなる粘着シートにおいて、表面基材がポリプロピレンを主成分とし、内部にボイドを有し、三層以上の層構成で全層同時に二軸延伸した白色フィルムであり、タイヤに対する粘着力 (J I S Z 0 2 3 7) が500～1500 g / 25 mmであることを特徴とするタイヤ用粘着シートである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面基材、粘着剤層、剥離シートが積層されてなる粘着シートにおいて、表面基材がポリプロピレンを主成分とし、内部にボイドを有し、三層以上の層構成で全層同時に二軸延伸した白色フィルムであり、タイヤに対する粘着力(JIS Z 0237)が500～1500g/25mmであることを特徴とするタイヤ用粘着シート。

【請求項2】表面基材が密度0.70以下で、かつ、厚さが50～150 μ mである請求項1記載のタイヤ用粘着シート。

【請求項3】粘着剤層が、粘着付与剤を含有するアクリル酸エステル共重合体等を主成分とするアクリル樹脂を架橋剤により架橋せしめた樹脂層である請求項1または2記載のタイヤ用粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車用タイヤ、航空機用タイヤ等のゴムタイヤに接着可能な表示ラベルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、粘着シートは、商業用、事務用、工程管理用、物流管理用、家庭用等、非常に広範囲にわたって、ラベル、シール、ステッカー、ワッペン、配送伝票等の形で使用されている。この粘着シートの一般的構成を説明すると、表面基材と剥離シートとの間に粘着剤をサンドイッチにした状態のものであり、表面基材としては紙、フォイル、あるいはフィルム等が使用される。また、剥離シートとしてはグラシン紙のような高密度原紙、クレコート紙、クラフト紙や上質紙等にポリエチレン等の樹脂フィルムをラミネートしたポリラミ原紙、あるいはクラフト紙や上質紙等にポリビニルアルコール、澱粉等の水溶性高分子等と顔料とを主成分とする塗工層を設けた樹脂コーティング原紙等にシリコン化合物やフッ素化合物の如き剥離剤を塗布したものが用いられる。そして、粘着剤としては、ゴム系、アクリル系、ビニルエーテル系等のエマルジョン、溶剤ないしは無溶剤型の各種粘着剤が使用される。

【0003】粘着シートの一つの用途として、自動車タイヤ等の車両用ゴムタイヤの物流管理のためのデータを表示するタイヤ用粘着シートがある。タイヤ用粘着シートは、メーカー名、タイヤ名、タイヤ巾、扁平率、タイヤ構造、リム径、価格、使用上の注意等のデータを表示した粘着シートをゴムタイヤに貼着使用するものである。しかし、上記用途に表面基材として上質紙、顔料塗工紙等を用いた従来からの粘着シートを使用すると、使用中にタイヤから移行してくるアミン系老化防止剤、芳香族系オイル等により粘着シート表面が著しく黒色化してしまう。このため、従来のタイヤ用粘着シートには、片面にアルミニウム蒸着被覆膜を有するポリエステルフ

ィルムを支持体とし、該フィルムのアルミニウム蒸着面に天然ゴムを主成分とする粘着剤層を設け、被蒸着面にメーカー名、タイヤ名、タイヤ巾、扁平率、タイヤ構造、リム径、価格、使用上の注意等を表示する印刷面を設けたものが使用されてきた。

【0004】しかしながら、ポリエステルフィルムにアルミニウム蒸着処理を施すためにコスト的に高く、しかも、タイヤのトレッド面は凸凹状のトレッドパターンが形成され、かつ、タイヤ加硫時に金型の空気抜き孔に進入して残った突出部たるスピューに離型剤が付着しているため、タイヤに貼付された粘着シートが保管、運搬中に剥がれやすかった。また、タイヤ用粘着シートを剥がした後に、トレッド面に粘着剤が残り、この部分にごみ、汚れが付着し、タイヤ表面の外観が悪くなるという欠点もあった。

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、新規なタイヤ用粘着シートに関し、タイヤ表面に強固に接着でき、剥がしたときに糊残りがなく、表面基材の変色を起こさないタイヤ用粘着シートを供給することを目的とするものである。

【0006】

【本発明を解決するための手段】表面基材、粘着剤層、剥離シートが積層されてなる粘着シートにおいて、表面基材がポリプロピレンを主成分とし、内部にボイドを有し、三層以上の層構成で全層同時に二軸延伸した白色フィルムであり、タイヤに対する粘着力(JIS Z 0237)が500～1500g/25mmであることを特徴とするタイヤ用粘着シートである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のタイヤ用粘着シートは、表面基材としてポリプロピレンを主成分とし、内部にボイドを有する特定の白色フィルムを用いることにより、タイヤから移行してくるアミン系老化防止剤、芳香族オイル等をトラップする適性を付与したものである。

【0008】本発明のタイヤ用粘着シートを構成する表面基材としては、ポリプロピレンを主成分とし、内部にボイドを有する二軸延伸した白色フィルムを用いる。ポリプロピレンを主成分とするボイドがある二軸延伸した白色フィルムであれば良いわけではなく、三層以上の層構成があり、全層同時に二軸延伸されたものでなければならない。さらに、表面基材の密度は0.70以下で、かつ、厚さは60～150 μ mのものが良く、より好ましくは70～100 μ mのものが良い。厚さが60 μ m未満のものはアミン系老化防止剤、芳香族オイル等がラベル表面に移行し、ラベルを黒色化させる恐れがある。一方、150 μ mを超えるものは柔軟性を欠き曲面追随性が低下するためタイヤ用粘着シートがタイヤから剥がれ易くなるおそれがある。

【0009】前記フィルムの構造物は、第1の表面と第

2の表面とを有し、内部に層状のボイド層が設けられ、ボイドの大多数内には、マトリックス材とは層が異なり且つ相溶性がない少なくとも1個の球形ボイド創出粒子が少なくとも実質的に配置され、前記球形ボイド創出粒子によって占められるボイド空間が前記ボイドの体積より実質的に小さく、前記球形ボイド創出粒子の1つの概略の断面寸法が前記ボイドの対応する断面寸法に少なくとも近似しており、コア内におけるボイドの数が著しい不透明性を生じる程である熱可塑性高分子マトリックスコア層と、第1の表面と第2の表面とを有し、この第2の表面が少なくとも前記コア層の第1の表面に密着し、12重量%以下の二酸化チタン接触顔料を含有する少なくとも一つの熱可塑性高分子中間層と、前記中間層の第1の表面に密着する二酸化チタンを含有せず且つボイドのない熱可塑性スキン層とからなるフィルム構造物である。3層フィルム構造物の構成を含み、さらに、第1の表面と第2の表面とを有し、この第2の表面が少なくとも前記コア層の第1の表面に密着し、約12重量%以下の二酸化チタン接触顔料を含有する第2の熱可塑性高分子中間層と、前記中間層の第1の表面に密着する二酸化チタンを含有せず且つボイドのない第2の熱可塑性スキン層を含有する。なお、3層フィルム構造物より更に複数層のフィルム構造物の方が老化防止剤、芳香族オイル等の表面への移行を更に防止できるので好ましい。

【0010】フィルム構造物のコア層の厚さは、構造物全体の厚さの約60～約95%で、中間層の厚さは構造物全体の厚さの約5～約30%を占めるのが良く、スキン層の厚さは構造物全体の厚さの約0.10～約5.0%を占めるのが良い。

【0011】コア層の高分子マトリックス材料にフィラーとして添加されるボイド創出粒子は、二軸延伸温度でコア材料と相溶性がなければ、有機物であろうと無機物であろうと特に制限がなく、例えば、ポリブチレンテレフタレート、ナイロン、固形もしくは中空の予備形成されたガラス球、金属ビーズもしくは球体、セラミック球体、炭酸カルシウム等であってもよい。

【0012】コア材料としては、ポリオレフィンが好適であり、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテンおよびこれらのコポリマー並びにこれらの配合物が挙げられる。特に、少なくとも約80重量%のアイソタクチックポリプロピレンを含有するアイソタクチックポリプロピレンが好ましい。

【0013】ボイド創出粒子の平均粒径は、約0.1～約10 μ mであるのが好ましい。これらの粒子において、その形状は、特に限定されるものではないが、好ましくは、実質的に球形であるのがよい。これらボイドは、2つの対向しかつ縁が接触する凹円板によって画定される形状であると考えてもよい。

【0014】フィルムの不透明性および低光透過性は、約1重量%～約10重量%の不透明化合物をコア層に

添加することによりさらに向上する。用いることができる不透明化合物は、例えば、酸化鉄、カーボンブラック、アルミニウム、二酸化チタンおよびタルク等である。これら不透明化合物は、ボイド形成には寄与しない。

【0015】中間層形成に用いられる材料としては、ポリオレフィンが好適であり、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテンおよびこれらのコポリマー並びにこれらの配合物等が挙げられる。コア層においてそうであったように、少なくとも約80重量%のアイソタクチックポリプロピレンを含有するアイソタクチックポリプロピレンが特に好ましい。

【0016】フィルムの不透明性、白色度および低光透過率は中間層二酸化チタンを約1重量%～約10重量%添加することによりさらに向上する。また、中間層は、タルクを含有してもよい。二酸化チタン含有により生じる白色度は、グラフィックス用の優れた表面を提供する。さらに、白色度は白色インキを必要とすることなく、積層または未積層構造物の印刷を可能とする。

【0017】スキン層は、プロピレン；高密度ポリエチレン；直鎖状低密度ポリエチレン；エチレンとプロピレンとのブロックコポリマー；エチレンとプロピレンとのランダムコポリマー；その他エチレンのホモポリマー、コポリマー、ターポリマー；またはこれらの配合物からなるのが好ましい。

【0018】スキン層の露出した表面をコロナ放電処理することにより、その印刷インキ受容性および/または積層等の後続製造操作への適合性を向上させることができる。

【0019】スキン層の露出した表面または未処理面に、被覆組成物または支持体、例えば、他の高分子フィルムもしくは積層板；金属箔、例えば、アルミ箔；セルロースウェブ、例えば、波状板紙、クラフト紙、グラシン紙、カートン用板紙等の種々の紙；不織布ティッシュ、例えば、スパンボンドポリオレフィン繊維、メルトブローン微小繊維等をそれに施してもよい。これらを施すためには、好適な接着剤、例えば、低密度ポリエチレン、エチレン-メタクリレートコポリマー等のホットメルト接着剤、ポリビニリデンクロライドラテックス等の水溶性接着剤を用いることができる。

【0020】スキン層は、約1重量%以下の無機物質、好ましくは、約500ppm～約5000ppmの無機微粒子を含有してもよい。無機微粒子としては、例えば、アモルファスシリカまたはタルク等があり、非プロッキング性を付与する。

【0021】高分子フィルム構造物の製造方法は、コア層混合物を得るために、第1の熱可塑性高分子材料の主要割合と、第1の熱可塑性高分子材料よりも高い融点または高いガラス転移温度を有する第1の材料の少量とを混合し、コア層混合物を少なくとも第1の熱可塑性高分

子材料の融点以上の温度に加熱し、コア層混合物の融点またはガラス転移温度を有する第1の材料を、熔融した第1の熱可塑性高分子材料中に微小球の形態で均一に分散させる。熱可塑性中間層混合物を得るために、第2の熱可塑性高分子材料と、二酸化チタン接触顔料とを混合し、中間層混合物を第2の熱可塑性高分子材料のほぼ融点以上の温度に加熱させる。さらに二酸化チタンを含有しない熱可塑性スキン層混合物を製造する。そして、コア層混合物と二酸化チタン含有中間層混合物と、二酸化チタンを含有しないスキン層混合物とから、二軸延伸同時押出フィルム構造物を形成し、この形成工程は、コア層内に不透明ボイド層を形成するような温度および度合で行なわれる。ここで、熱可塑性スキン層は、二酸化チタン含有中間層と組み合わせて、マトリックスコア層の外表面がマトリックスコア層の表面の凹凸を少なくとも実質的に現さない厚さである。

【0022】多層フィルム構造物の層は、すべて同時押出され、しかる後、フィルムは二軸延伸される。例えば、コアマトリックスとスキン層とにポリプロピレンを用い、ボイド創出粒子にポリブチレンテレフタレートを用いる場合には、縦方向の延伸は、約100℃～約170℃の延伸温度で約4～約8倍とし、横方向の延伸は約4～約10倍とするのが良い。

【0023】本発明のタイヤ用粘着シートにおいて使用される粘着剤は、構成成分としては特に限定されるものではなく、ゴム系、アクリル系、ビニルエーテル系、ウレタン系、シリコン系等、形態としては溶剤型、エマルジョン型、ホットメルト型等が使用される。特にアクリル酸エステル共重合体、アクリル系プレモノマー、もしくはアクリル系モノマー等を主成分とするアクリル系樹脂をポリイソシアネート等の架橋剤で架橋反応させた粘着剤がゴムタイヤに対しての接着性能およびその安定性、タイヤから剥した時に糊残りが無い点から好ましい。

【0024】アクリル系樹脂としては特に限定されず、アクリル基を含有するビニルモノマー、エポキシ基を有するビニルモノマー、アルコキシ基を有するビニルモノマー、エチレンオキシド基を有するビニルモノマー、アミノ基を有するビニルモノマー、アミド基を有するビニルモノマー、ハロゲン原子を有するビニルモノマー、リン酸基を有するビニルモノマー、スルホン酸基を有するビニルモノマー、シラン基を有するビニルモノマー、フェニル基を有するビニルモノマー、ベンジル基を有するビニルモノマー、テトラヒドロフルフリル基を有するビニルモノマー、その他の共重合可能なモノマー等の含有するものが挙げられる。

【0025】アクリル基を有するビニルモノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレ

ート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0026】ヒドロキシ基を有するビニルモノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0027】エポキシ基を有するビニルモノマーとしては、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0028】アルコキシ基を有するビニルモノマーとしては、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0029】エチレンオキシド基を有するビニルモノマーとしては、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0030】アミノ基を有するビニルモノマーとしては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0031】アミド基を有するビニルモノマーとしては、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0032】カルボキシ基を有するビニルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-メタクリロイルオキシコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。

【0033】ハロゲン原子を有するビニルモノマーとしては、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタデカフルオロオキシエチル(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、2, 3-ジプロ

モプロピル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0034】リン酸基を有するビニルモノマーとしては、2-メタクリロイルオキシエチルジフェニルホスフェート(メタ)アクリレート、トリメタクリロイルオキシエチルホスフェート(メタ)アクリレート、トリアクリロイルオキシエチルホスフェート(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0035】スルホン酸基を有するビニルモノマーとしては、ソジウムスルホプロピル(メタ)アクリレート、ソジウム-2-スルホエチル(メタ)アクリレート、ビニルスルホン酸ソーダ、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0036】シラン基を有するビニルモノマーとしては、ビニルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエチル)シラン、ビニルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0037】ウレタン基を有するビニルモノマーとしてはウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0038】フェニレン基を有するビニルモノマーとしては、フェニレン(メタ)アクリレート、p-tert-ブチルフェニレン(メタ)アクリレート、o-ビフェニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0039】ベンジル基を有するビニルモノマーとしては、ベンジル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0040】テトラヒドロフルフリル基を有するビニルモノマーとしては、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0041】その他共重合可能なモノマーとしてはスチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、Veova10(シェル化学株式会社製、ビニールキレート化合物)、アクリロニトリル、ビニルピリジン等が挙げられる。

【0042】また、塗布適性を阻害しない範囲で多官能ビニルモノマーを共重合でき、樹脂中に Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 等を含むイオン性架橋剤、エポキシ樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アミノ-ホルムアルデヒド樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネート樹脂等の架橋剤を添加することもできる。

【0043】多官能ビニルモノマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ

(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0044】イオン性架橋剤としては、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等が挙げられる。

【0045】これらアクリル系樹脂の粘着物性の向上のため、各種添加剤例えばロジン等の天然樹脂、変成ロジン、ロジンおよび変成ロジンの誘導体、ポリテルペン系樹脂、テルペン変成体、脂肪族系炭化水素樹脂、シクロペンタジエン系樹脂、芳香族系石油樹脂、フェノール系樹脂、アルキル-フェノール-アセチレン系樹脂、クマロン-インデン系樹脂、ビニルトルエン- α -メチルスチレン共重合体をはじめとする粘着付与剤、老化防止剤、安定剤、オイル等の軟化剤、充填剤、安定剤、顔料、着色剤等を必要に応じて添加できる。これらは、必要に応じて2種類以上を併用して使用しているもできる。上記アクリル系樹脂は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等任意の方法で重合される。また、粘着付与剤の配合割合は、上記アクリル酸エステル共重合体100重量部に対して5~50重量部である。因みに、5重量部未満では、粘着力や接着力を向上させる効果に乏しく、50重量部を超えると、逆に粘着力や接着力が低下する傾向にある。

【0046】タイヤに対する粘着力は500~1500g/25mmのものが良く、より好ましくは700~1100g/25mmのものが良い。タイヤに対する粘着力が500g/25mm未満のものは、タイヤの運搬中あるいは保管中に剥がれてしまう。また、タイヤに対する粘着力が1500g/25mmを超えるものはタイヤからラベルを剥がしたときに糊残りをするおそれがある。

【0047】なお、重合時のモノマー濃度は、通常30~70重量%、好ましくは40~60重量%程度が適当である。また、重合の際に用いる重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド等の過氧化物、過硫酸アンモニウムと亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸ナトリウム等との組み合わせからなる、所謂レドックス系の重合開始剤が挙げられる。

【0048】上記の開始剤の使用量は、通常重合に供する単量体全量に対して、0.2~2重量%、より好ましくは0.3~1重量%程度とするのが望ましい。さらに、重合に際して添加する連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、ノニメルオクチカプタン、デシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸

ノニル、チオグリコール酸-2-エチルエキシル、 β -メルカプトプロピオン酸-2-エチルエキシル等のチオグリコール酸エステル類、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、1-メチル-4-イソプロピリデン-1-シクロヘキセン等を挙げることができる。特に、チオグリコール酸エステル類、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、1-メチル-4-イソプロピリデン-1-シクロヘキセン等を使用した場合には、得られる共重合体が低臭気となり好ましい。なお、連鎖移動剤の使用量は、重合させる全単量体の0.001~3重量%の範囲で調節される。重合反応は、通常60~100℃の温度条件下、2~8時間程度行われる。また、粘着剤用共重合体には増粘剤、濡れ剤、レベリン剤、消泡剤等を適宜添加してもよい。

【0049】粘着剤層を形成させるには、剥離シートへ前記の如き粘着剤を塗布し、必要により乾燥して粘着剤層を形成せしめ、表面基材と貼り合わせるにより、本発明のタイヤ用粘着シートが得られる。この粘着剤の塗布装置としては、リバースロールコーター、ナイフコーター、バーコーター、スロットダイコーター、エアナイフコーター、リバースグラビアコーター、バリオグラビアコーター等が使用され、塗布量は乾燥重量で15~100g/m²程度の範囲で調節される。因みに、15g/m²未満では、得られるタイヤ用粘着シートの接着性能が不十分となり、一方100g/m²を超えるとタイヤ用粘着シートの貼り合わせ時に粘着剤がはみ出したり、剥離時に凝集破壊の原因となるおそれがある。

【0050】粘着剤層を覆う剥離シートとしては、特に限定されるものではなく、グラシン紙のような高密度原紙、クレーコート紙、クラフト紙または上質紙にポリエチレン等のフィルムをラミネートした紙、上質紙にポリビニルアルコールやアクリル酸エステル共重合体樹脂等を塗布した紙に、フッ素樹脂やシリコン樹脂等を乾燥重量で0.1~3g/m²程度になるように塗布し、熱硬化や電離放射線硬化等によって剥離剤層を設けたものが適宜使用される。この場合の塗布装置としては、バーコーター、エアナイフコーター、ダイレクトグラビアコーター、オフセットグラビアコーター、多段ロールコーター等が適宜使用される。

【0051】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論本発明はそれらに限定されるものではない。

【0052】実施例1

(粘着剤塗液の製造) アクリル系粘着剤(商品名「SKダイン1986H」、綜研化学株式会社製)100重量部にエポキシ系架橋剤(商品名「SKダインE-5C」、綜研化学株式会社製)0.3重量部を添加混合し、粘着剤塗液とした。

(タイヤ用粘着シートの製造) 市販のポリエチレンラミ

ネート剥離紙(商品名「セパレート80EPSクリーム」、本州製紙株式会社製)に上記粘着剤を乾燥重量で50g/m²となるようにコンマコーターで塗布、120℃で1分間乾燥させた後、表面基材として内部にボイドを有し、三層以上の層構成で全層同時に二軸延伸した白色ポリプロピレンフィルム(商品名「LABELLYTE 150LLX-344」、Mobil社製)(厚さ76μm)と貼り合わせて本発明のタイヤ用粘着シートを得た。

【0053】実施例2

実施例1において、表面基材を内部にボイドを有し、三層以上の層構成で全層同時に二軸延伸した白色ポリプロピレンフィルム(商品名「LABELLYTE 160LL-302」、Mobil社製)(厚さ70μm)とした以外は実施例1と同様にして、本発明のタイヤ用粘着シートを得た。

【0054】実施例3

実施例1において、表面基材を内部にボイドを有し、三層以上の層構成で全層同時に二軸延伸した白色ポリプロピレンフィルム(商品名「LABELLYTE 160LLX-1012」、Mobil社製)(厚さ68μm)とした以外は実施例1と同様にして、本発明のタイヤ用粘着シートを得た。

【0055】実施例4

実施例1において、表面基材を内部にボイドを有し、三層以上の層構成で全層同時に二軸延伸した白色ポリプロピレンフィルム(商品名「LABELLYTE 260LLGX-302」、Mobil社製)(厚さ56μm)とした以外は実施例1と同様にして、本発明のタイヤ用粘着シートを得た。

【0056】実施例5

実施例1において、粘着剤をゴム系粘着剤(商品名「オリバインBPS-3942」、東洋インキ株式会社製)とし乾燥重量60g/m²塗布、乾燥した以外は実施例1と同様にして、本発明のタイヤ用粘着シートを得た。

【0057】比較例1

実施例1において、表面基材を合成紙(商品名「ユボSGS80」、王子油化合成紙株式会社製)とした以外は実施例1と同様にして、本発明のタイヤ用粘着シートを得た。

【0058】比較例2

実施例1において、表面基材を発泡ポリプロピレンフィルム(商品名「トヨパールP4225」、東洋紡績株式会社製)(厚さ35μm)とした以外は実施例1と同様にして、本発明のタイヤ用粘着シートを得た。

【0059】比較例3

実施例1において、粘着剤の乾燥重量15g/m²塗布、乾燥した以外は実施例1と同様にして、本発明のタイヤ用粘着シートを得た。

【0060】比較例4

実施例 1 において、粘着剤の乾燥重量 100 g/m^2 塗布、乾燥した以外は実施例 1 と同様にして、本発明のタイヤ用粘着シートを得た。

【0061】このようにして得られたタイヤ用粘着シートについて、下記の評価を行い、結果を表 1 に示した。

【0062】＜評価項目＞

〔粘着力〕 J I S Z 0237 に準じてインストロン型引っ張り試験機によって 300 mm/分 の引っ張り速度で 180° の角度で剥離した際の荷重 (g/25mm) を測定した。(被着体：自動車タイヤ)

【0063】〔糊残り〕また、剥離した後の被着体の糊残り状態を下記に基準で評価した。

○：糊残りがまったくない。

△：糊残りが若干あり、外観上問題になる恐れがあるレベル。

×：糊残りがあり、外観上問題になるレベル。

【0064】〔ラベル浮き〕得られた粘着シートの小片(縦 22.5 cm 、横 8 cm)を上記自動車タイヤに貼*

り付け、1 日後の両端からの浮き上がりを目視で判定した。

◎：浮き上がりがまったくない

○：若干浮き上がりがあるが、実用上問題ないレベル

×：かなり浮き上がりがあり、実用上問題となるレベル

【0065】〔ラベル印刷面の汚染具合〕得られた粘着シートの小片(縦 22.5 cm 、横 8 cm)を上記自動車タイヤに貼り付け、 70°C で 5 日処理し、印刷面の汚染を目視で判定した。

10 ◎：汚染がまったくない

○：汚染は若干あるが、実用上問題ないレベル

×：かなり汚染があり、実用上問題となるレベル

【0066】〔総合評価〕

◎：タイヤ用粘着シートとして非常に優れている

○：タイヤ用粘着シートとして実用上問題ないレベル

×：タイヤ用粘着シートとして実用上問題となるレベル

【0067】

【表 1】

	密度	厚さ μm	粘着力 g/25mm	糊残り	ラベル 浮き	ラベル印刷面 の汚染具合	総合 評価
実施例 1	0.63	76	1000	○	◎	◎	◎
実施例 2	0.68	70	1050	○	◎	◎	◎
実施例 3	0.70	68	1100	○	◎	◎	◎
実施例 4	0.56	56	1100	○	◎	○	○
実施例 5	0.63	76	700	△	◎	◎	○
比較例 1	0.81	80	1000	○	○	×	×
比較例 2	0.66	35	1150	○	◎	×	×
比較例 3	0.63	76	400	○	×	◎	×
比較例 4	0.63	76	1800	×	◎	◎	×

【0068】

【発明の効果】表 1 の結果から明らかなように、本発明のタイヤ用粘着シートは、タイヤに対する接着力に優 ※

※れ、タイヤから剥がしたときに糊残りがなく、タイヤからの移行物質によるラベル印刷面も汚染されない優れたものであった。

【手続補正書】

【提出日】平成 8 年 11 月 28 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】本発明のタイヤ用粘着シートを構成する表面基材としては、ポリプロピレンを主成分とし、内部にボイドを有する二軸延伸した白色フィルムを用いる。ポリプロピレンを主成分とするボイドがある二軸延伸した

白色フィルムであれば良いわけではなく、三層以上の層構成があり、全層同時に二軸延伸されたものでなければならない。さらに、表面基材の密度は 0.70 以下で、かつ、厚さは $50 \sim 150 \mu\text{m}$ のものが良く、より好ましくは $70 \sim 100 \mu\text{m}$ のものが良い。厚さが $50 \mu\text{m}$ 未満のものはアミン系老化防止剤、芳香族オイル等がラベル表面に移行し、ラベルを黒色化させる恐れがある。一方、 $150 \mu\text{m}$ を超えるものは柔軟性を欠き曲面追随性が低下するためタイヤ用粘着シートがタイヤから剥がれ易くなるおそれがある。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 0 9 J 133/08

163/00

175/06

//(C 0 9 J 133/08

193:04)

識別記号

F I

C 0 9 J 133/08

163/00

175/06

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-147757

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

C09J 7/02
B29D 30/00
B32B 27/32
B60C 13/00
C08L 23/10
C09J133/08
C09J163/00
C09J175/06
// (C09J133/08
C09J193:04)

(21)Application number : 08-307934

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1996

(72)Inventor : OGAWA YUICHI
NAKASAKI SUNAO**(54) ADHESIVE SHEET FOR TIRE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive sheet which can be firmly adhered to the surface of a tire, can be released from the surface without leaving any adhesive on it and does not undergo the discoloration of its surface support by using a multilayer structure of biaxially oriented white film chiefly made from a polypropylene and containing voids in its inside as the surface base.

SOLUTION: This sheet has a structure of a laminate of a surface support, an adhesive layer and a release sheet, wherein the surface support is a white film chiefly made from a polypropylene, containing voids in the inside, having an at least three-layer structure and obtained by biaxially orienting all of the layers simultaneously. This tape should have the adhesiveness (JIS Z-0237) of 500-1,500g/25mm to a tire. It is desirable that the surface base has a density of 0.70 or below and a thickness of 50-150 μ m. It is desirable that the adhesive layer is a resin layer prepared by crosslinking an acrylic resin based on e.g. acrylic ester copolymer containing a tackifier with a crosslinking agent such as a polyisocyanate.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a pressure sensitive adhesive sheet in which it comes to laminate a surface substrate, an adhesive layer, and an exfoliation sheet, A pressure sensitive adhesive sheet for tires, wherein it is the white film which a surface substrate uses polypropylene as the main ingredients, has a void inside, and carried out biaxial stretching to total-layers coincidence by lamination of three or more layers and adhesive power (JIS Z 0237) to a tire is 500-1500g/25 mm.

[Claim 2]The 50-150-micrometer-thick pressure sensitive adhesive sheet for tires according to claim 1 whose surface substrate is 0.70 or less density.

[Claim 3]The pressure sensitive adhesive sheet for tires according to claim 1 or 2 which is the resin layer over which an acrylic resin in which an adhesive layer uses an acrylic ester copolymer containing a tackifier, etc. as the main ingredients was made to construct a bridge by a cross linking agent.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the display label which can be pasted up on rubber tires, such as a tire for cars, and an aircraft tire.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, the object for commerce, the object for clerical work, the object for process control, the object for physical distribution management, home use, etc. reach far and wide dramatically, and the pressure sensitive adhesive sheet is used in forms, such as a label, a seal, a sticker, an emblem, and a delivery slip. If the general composition of this pressure sensitive adhesive sheet is explained, between a surface substrate and an exfoliation sheet, it will be a thing in the state where the binder was made sandwiches, and paper, foil, or a film will be used as a surface substrate. High-density stencil paper like glassine as an exfoliation sheet, clay court paper, The poly lamination stencil paper which laminated resin films, such as polyethylene, in kraft, paper of fine quality, etc., Or what applied the remover like a silicone compound or a fluorine compound to the resin coating stencil paper etc. which provided the coating layer which uses a water soluble polymer etc. and paints, such as polyvinyl alcohol and starch, as the main ingredients in kraft, paper of fine quality, etc. is used. And as a binder, emulsions, such as a rubber system, acrylic, and a vinyl ether system, a solvent, or solventless type various binders are used.

[0003]As one use of a pressure sensitive adhesive sheet, there is a pressure sensitive adhesive sheet for tires which displays the data for the physical distribution management of rubber tires for vehicles, such as an automobile tire. The pressure sensitive adhesive sheet for tires carries out attachment use of the pressure sensitive adhesive sheet which displayed the data of a manufacture name, a tire name, tire width, oblateness, tire structure, the diameter of a rim, a price, precautions for use, etc. at a rubber tire. However, if the pressure sensitive adhesive sheet from the former which used paper of fine quality, paints coated paper, etc. is used for the above-mentioned use as a surface substrate, the pressure sensitive adhesive sheet surface will black-ize remarkably by the amine system antiaging agent which shifts from a tire while in use, aromatic system oil, etc. For this reason, the polyester film which has vacuum-plating-of-aluminium coating membrane in the conventional pressure sensitive adhesive sheet for tires at one side is used as a base material, What provided the adhesive layer which uses crude rubber as the main ingredients in the vacuum-plating-of-aluminium side of this film, and provided the printing surface which displays a manufacture name, a tire name, tire width, oblateness, tire structure, the diameter of a rim, a price, precautions for use, etc. on a field to be vapor-deposited has been used.

[0004]However, it is high in [in order to perform vacuum-plating-of-aluminium processing to polyester film] cost, And the tread pattern of the letter of unevenness was formed, and since the release agent had adhered to the lobe slack spew which advanced and remained in the air vent hole of the metallic mold at the time of tire curing, as for the tread surface of a tire, the pressure sensitive adhesive sheet stuck on the tire separated easily during storage and conveyance. After removing the pressure sensitive adhesive sheet for tires, the binder remained in the tread surface, garbage and dirt adhered to this portion, and the fault that the appearance of a tire surface worsened was also.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]A tire surface can be pasted firmly, about the new pressure sensitive adhesive sheet for tires, this invention does not have a paste residue, when it removes, and an object of this invention is to supply the pressure sensitive adhesive sheet for tires which does not cause discoloration of a surface substrate.

[0006]

[The means for solving this invention] In the pressure sensitive adhesive sheet in which it comes to laminate a surface substrate, an adhesive layer, and an exfoliation sheet, It is the white film which a surface substrate uses polypropylene as the main ingredients, has a void inside, and carried out biaxial stretching to total-layers coincidence by the lamination of three or more layers, and is a pressure sensitive adhesive sheet for tires, wherein the adhesive power (JISZ 0237) to a tire is 500–1500g/25 mm.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention gives the fitness which carries out the trap of the amine system antiaging agent which shifts from a tire, the aromatic oil, etc. by using polypropylene as the main ingredients and using the specific white film which has a void inside as a surface substrate.

[0008] As a surface substrate which constitutes the pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention, polypropylene is used as the main ingredients and the white film which has a void inside and which carried out biaxial stretching is used. What is necessary is just the white film with the void which uses polypropylene as the main ingredients which carried out biaxial stretching, and there is lamination of three or more layers, and if biaxial stretching was not carried out to total-layers coincidence, it will not become. The density of a surface substrate is 0.70 or less, and the 60–150–micrometer thing of thickness is good, and its 70–100–micrometer thing is more preferably good. There is a possibility that an amine system antiaging agent, aromatic oil, etc. may shift to a label surface the thing below 60 micrometers, and thickness may make a label black-ize. On the other hand, since pliability is lacked and curved-surface imitation nature falls, the thing over 150 micrometers has a possibility that the pressure sensitive adhesive sheet for tires may separate easily from a tire.

[0009] The structure of said film has the 1st surface and 2nd surface, is provided in an inside by the stratified void layer, and in the large majority of a void, At least one globular form void creation particle in which a layer does not have compatibility unlike a matrix material is arranged substantially at least, The void spaces occupied by said globular form void creation particle are substantially smaller than the volume of said void, and the cross section size of one outline of said globular form void creation particle resembles at least the cross section size to which said void corresponds.

The thermoplastic polymer matrix core layer which is like [from which the number of the voids in core produces remarkable opacity], At least one thermoplastic polymer interlayer who it has the 1st surface and 2nd surface, and this 2nd surface sticks to the 1st surface of said core layer at least, and contains 12 or less % of the weight of titanium dioxide contact paints, It is a film structure thing which consists of a thermoplastic skin which does not contain the titanium dioxide stuck to said interlayer's 1st surface, and does not have a void.

It has the 1st surface and 2nd surface further including the composition of a three-layer film structure thing, The 2nd thermoplastic skin that this 2nd surface does not contain the 2nd the titanium dioxide which is stuck to the 1st surface of said core layer at least, and is stuck to the 1st surface of the 2nd thermoplastic polymer interlayer containing about 12 or less % of the weight of titanium dioxide contact paints and said interlayer, and does not have a void is contained. Since the film structure thing of two or more more layers can prevent further the shift to the surfaces, such as an antiaging agent and aromatic oil, from a three-layer film structure thing, it is desirable.

[0010] The thickness of the core layer of a film structure thing is about 60 of the thickness of the whole structure – 95% of abbreviation, an interlayer's thickness is good to occupy about 5 – 30% of abbreviation of the thickness of the whole structure, and the thickness of a skin is good to occupy about 0.10 – 5.0% of abbreviation of the thickness of the whole structure.

[0011] The void creation particles added by the polymers matrix material of a core layer as a filler, If there are not core materials and compatibility in biaxial-stretching temperature, especially when it will be an inorganic substance in case of an organic matter, there is no restriction, For example, it may be a glass bulb, a metal bead or a sphere, a ceramic sphere, calcium carbonate, etc. in which preliminary formation of polybutylene terephthalate, nylon, a solid, or the hollow was carried out.

[0012] As core materials, polyolefine is preferred, for example, polypropylene, polyethylene, polybutene, these copolymers, and these compounds are mentioned. The isotactic polypropylene which contains at least about 80% of the weight of isotactic polypropylene especially is preferred.

[0013] As for the mean particle diameter of void creation particles, it is preferred that they are about 0.1 – 10 micrometers of abbreviation. In these particles, although the shape in particular is not limited, it is good preferably that it is a globular form substantially. It may be thought that these voids are shape

demarcated by two concave disks with which it counters and an edge contacts.

[0014]The opacity of a film and a low light transmittance state improve further by adding about 1 % of the weight – about 10% of the weight of an opacification compound to a core layer. The opacification compounds which can be used are iron oxide, carbon black, aluminum, a titanium dioxide, talc, etc., for example. These opacification compound is not contributed to void formation.

[0015]As a material used for interlayer formation, polyolefine is preferred, for example, polypropylene, polyethylene, polybutene, these copolymers, these compounds, etc. are mentioned. In a core layer, as that was right, especially isotactic polypropylene containing at least about 80% of the weight of isotactic polypropylene is preferred.

[0016]The opacity, the whiteness degree, and low light transmittance of a film improve further by adding an interlayer titanium dioxide about 1 % of the weight – about 10% of the weight. An interlayer may contain talc. The whiteness degree produced by titanium dioxide content provides the outstanding surface for graphics. A whiteness degree enables printing of lamination or a non-laminated-structure thing, without needing white ink.

[0017]a skin -- random-copolymer [of the block copolymer; ethylene and propylene of propylene; high-density-polyethylene; straight-chain-shape low-density-polyethylene; ethylene and propylene]; -- in addition to this -- the homopolymer of ethylene. It is preferred to consist of copolymer and terpolymer; or these compounds.

[0018]By carrying out corona discharge treatment of the surface which the skin exposed, the conformity to succession manufacture operation of the printer's ink receptiveness, lamination, etc. can be raised.

[0019]To the surface or the unsettled side which the skin exposed, a coating composition or a base material, For example, other high polymer films or a laminate sheet; metallic foil, for example, aluminum foil.; A cellulose web, For example, various papers, such as a wavelike paperboard, kraft, glassine, and a carton board; nonwoven fabric tissue, for example, span bond polyolefine textiles, melt-blown microfilament, etc. may be given to it. In order to give these, water soluble adhesives, such as hot melt adhesive, such as suitable adhesives, for example, low density polyethylene, and an ethylene-methacrylate copolymer, and polyvinylidene chloride latex, can be used.

[0020]a skin -- about 1 or less % of the weight of mineral matter -- an inorganic particle (about 500 ppm – about 5000 ppm) may be contained preferably. As inorganic particles, there is amorphous silica or talc and un-blocking nature is given, for example.

[0021]In order to obtain a core layer mixture, the manufacturing method of a polymers film structure thing The main rate of the 1st thermoplastic macromolecular material, A small quantity of the 1st material which has the 1st melting point higher than thermoplastic macromolecular material or high glass transition temperature is mixed, A core layer mixture is heated to the temperature more than the melting point of the 1st thermoplastic macromolecular material at least, and the 1st material that has the melting point or glass transition temperature of a core layer mixture is uniformly distributed with the gestalt of a minute ball in the 1st fused thermoplastic macromolecular material. mixing the 2nd thermoplastic macromolecular material and titanium dioxide contact paints, in order to obtain a thermoplastic interlayer mixture -- an interlayer mixture -- the 2nd thermoplastic macromolecular material -- the temperature more than the melting point is made to heat mostly The thermoplastic skin mixture which furthermore does not contain a titanium dioxide is manufactured. And a biaxial-stretching simultaneous extruded film structure is formed from a core layer mixture, a titanium dioxide content interlayer mixture, and the skin mixture that does not contain a titanium dioxide, and this formation process is performed by temperature and a degree which form an opaque void layer in a core layer. Here, a thermoplastic skin is thickness as which the outside surface of a matric score layer does not express unevenness of the surface of a matric score layer substantially at least combining a titanium dioxide content interlayer.

[0022]Simultaneous extrusion of all the layers of a multilayer film structure is carried out, and biaxial stretching of the film is carried out after an appropriate time. For example, when using polypropylene for a core matrix and a skin and using polybutylene terephthalate for void creation particles, extension of a lengthwise direction considers it as about 4 – 8 times as many abbreviation at the extension temperature of about 100 ** – about 170 **, and lateral extension is good to consider it as about 4 – 10 times as many abbreviation.

[0023]The binder used in the pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention is not limited especially as a constituent, and a solvent type, an emulsion type, a hot melt type, etc. are used as gestalten, such as a rubber system, acrylic, a vinyl ether system, a urethane system, and a silicone series. Adhesion performance and its stability, [as opposed to a rubber tire in the binder to which crosslinking

reaction of the acrylic resin which uses an acrylic ester copolymer, an acrylic pre monomer, or an acrylic system monomer as the main ingredients especially was carried out by cross linking agents, such as polyisocyanate,] When it removes from a tire, it is desirable from a point without a paste residue.

[0024]The vinyl monomer which is not limited especially as acrylic resin but contains an acrylic group, The vinyl monomer which has an epoxy group, the vinyl monomer which has an alkoxyl group, The vinyl monomer which has an ethylene oxide group, the vinyl monomer which has an amino group, The vinyl monomer which has an amide group, the vinyl monomer which has a halogen atom, The vinyl monomer which has a phosphate group, the vinyl monomer which has a sulfonic group, What the vinyl monomer which has the Silang group, the vinyl monomer which has a phenyl group, the vinyl monomer which has benzyl, the vinyl monomer which has a tetrahydrofurfuryl group, other copolymerizable monomers, etc. contain is mentioned.

[0025]As a vinyl monomer which has an acrylic group, Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, hexyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, isoamyl (meta) acrylate, isooctyl (meta) acrylate, n-octyl (meta) acrylate, dodecyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0026]As a vinyl monomer which has hydroxyl, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxybutyl (meta) acrylate, 3-chloro-2-hydroxyethyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0027]As a vinyl monomer which has an epoxy group, glycidyl (meta) acrylate, methyl glycidyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0028]As a vinyl monomer which has an alkoxyl group, methoxy ethyl (meta) acrylate, ethoxyethyl (meta) acrylate, butoxyethyl (meta) acrylate, phenoxyethyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0029]As a vinyl monomer which has an ethylene oxide group, Diethylene-glycol (meta) acrylate, methoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, Methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, phenoxydiethylene-glycol (meta) acrylate, phenoxypolyethylene-glycol (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0030]As a vinyl monomer which has an amino group, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Diethylaminoethyl (meta) acrylate, N-tert-butylamino ethyl (meta) acrylate, methacryloiloxy-ethyl trimethylammonium chloride (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0031]As a vinyl monomer which has an amide group, acrylamide (meta), N-methylol(metha)acrylamide, N-methoxymethyl (meta) acrylamide, N,N' - methylenebis (meta) acrylamide, etc. are mentioned.

[0032]As a vinyl monomer which has a carboxyl group, Acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid, boletic acid, 2-methacryloyl malic acid, 2-methacryloiloxy-ethyl maleic acid, 2-methacryloiloxy-ethyl phthalic acid, 2-methacryloyloxy ethylhexahydrophthalic acid, etc. are mentioned.

[0033]As a vinyl monomer which has a halogen atom, Trifluoroethyl (meta) acrylate, pentadecafluorooxyethyl (meta) acrylate, 2-chloroethyl (meta) acrylate, 2,3-dibromopropyl (meta) acrylate, tribromophenyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0034]As a vinyl monomer which has a phosphate group, 2-methacryloiloxy-ethyl diphenyl phosphate (meta) acrylate, TORIMETAKURI roil oxyethyl phosphate (meta-) acrylate and doria -- KURIRO yloxy ethyl phosphate (meta-) acrylate etc. are mentioned.

[0035]As a vinyl monomer which has a sulfonic group, Sodium sulfopropyl (meta) acrylate, sodium 2-sulfoethyl (meta) acrylate, Vinylsulfonic acid soda, sodium styrenesulfonate, 2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic-acid sodium, 3-allyloxy-2-hydroxypropanesulfonic acid sodium, etc. are mentioned.

[0036]As a vinyl monomer which has the Silang group, vinyl methoxysilane, vinyltriethoxysilane, vinyltris (beta-methoxy ethyl) Silang, vinyltrimetoxysilane, methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0037]Urethane (meta) acrylate etc. are mentioned as a vinyl monomer which has a urethane group.

[0038]As a vinyl monomer which has a phenylene group, phenylene (meta) acrylate, p -tert-butylphenylene (meta) acrylate, o-biphenyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0039]Benzyl (meta) acrylate is mentioned as a vinyl monomer which has benzyl.

[0040]Tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate etc. are mentioned as a vinyl monomer which has a tetrahydrofurfuryl group.

[0041]As a copolymerizable monomer, in addition, styrene, chlorostyrene, alpha-methylstyrene, Vinyltoluene, VCM/PVC, vinyl acetate, vinyl propionate, Veova10 (shell chemicals incorporated company make, vinylalkylate compound), acrylonitrile, vinylpyridine, etc. are mentioned.

[0042]Copolymerization of the polyfunctional vinyl monomer can be carried out in the range which does not check spreading fitness, In resin, Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cross linking agents containing Zn^{2+} ,

aluminum³⁺, etc., such as an ionicity cross linking agent, an epoxy resin, melamine-formaldehyde resin, amino-formaldehyde resins, urea resin, and polyisocyanate resin, can also be added.

[0043]As a polyfunctional vinyl monomer, ethylene glycol di(metha)acrylate, Diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, triethylene glycol di(metha)acrylate, Dipropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 3-butylene glycol di(metha)acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, tetramethylolmethanetetra (meta) acrylate, Divinylbenzene, N,N' - methylenebis acrylamide, and 1 and 4 - butanediol di(metha) acrylate, 1,6-hexanediol di(metha)acrylate, etc. are mentioned.

[0044]As an ionicity cross linking agent, zinc acetate, magnesium acetate, calcium acetate, etc. are mentioned.

[0045]For improvement in the adhering object nature of these acrylic resin, natural resins, such as various additive agents, for example, rosin etc., The derivative of conversion rosin, rosin, and conversion rosin, polyterpene system resin, A terpene conversion object, aliphatic series system hydrocarbon resin, cyclopentadiene system resin, Aromatic system petroleum resin, phenol system resin, alkyl phenol acetylene series resin, Softeners, such as tackifiers including cumarone indene series resin and a vinyltoluene alpha-methylstyrene copolymer, an antiaging agent, stabilizer, and oil, a bulking agent, stabilizer, paints, colorant, etc. can be added if needed. these use together and use two or more kinds if needed --- **** --- it can do. The above-mentioned acrylic resin polymerizes by arbitrary methods, such as a mass polymerization method, a solution polymerization method, a suspension polymerization method, and an emulsion polymerization method. The blending ratio of a tackifier is five to 50 weight section to the acrylic ester copolymer 100 above-mentioned weight section. Incidentally, in less than five weight sections, it is deficient in the effect of raising adhesive power and adhesive strength, and when 50 weight sections are exceeded, it is in the tendency for adhesive power and adhesive strength to decline conversely.

[0046]The adhesive power to a tire has a good thing of 500-1500g/25 mm, and its thing of 700-1100g/25 mm is more preferably good. As for a less than 500g/25 mm thing, the adhesive power to a tire will separate during conveyance of a tire, or storage. Some in which the adhesive power to a tire exceeds 1500g/25 mm have a possibility of carrying out a paste residue, when a label is removed from a tire.

[0047]About 40 to 60 % of the weight is usually preferably suitable for the monomer concentration at the time of a polymerization 30 to 70% of the weight. As a polymerization initiator used in the case of a polymerization, For example, persulfate, such as ammonium persulfate, and 2,2' - azobisisobutyronitrile, 2,2' The polymerization initiator of what is called a redox system which consists of combination with peroxides, such as azo compounds, such as - azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), hydrogen peroxide, and benzoyl peroxide, ammonium persulfate and sodium sulfite, sodium hydrogen sulfite, etc. is mentioned.

[0048]As for the amount of the above-mentioned initiator used, it is desirable to consider it as about 0.3 to 1 % of the weight more preferably 0.2 to 2% of the weight to the monomer whole quantity with which a polymerization is usually presented. As a chain transfer agent added when polymerizing, Octylmercaptan, NONIMERU octi captan, decylmercaptan, Alkyl mercaptan, such as dodecyl mercaptan, octyl thioglycolate, Nonyl thioglycolate, thioglycolic acid-2-ethyl EKISHIRU, Thioglycolic acid ester species, such as beta-mercaptopropionic acid-2-ethyl EKISHIRU, 2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene, a 1-methyl-4-isopropylidene-1-cyclohexene, etc. can be mentioned. When thioglycolic acid ester species, 2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene, a 1-methyl-4-isopropylidene-1-cyclohexene, etc. are used especially, the copolymer obtained serves as a low odor and is preferred. The amount of the chain transfer agent used is adjusted in 0.001 to 3% of the weight of the range of the total monomer to polymerize. A polymerization reaction is usually performed under 60-100 ** temperature conditions for about 2 to 8 hours. To the copolymer for binders, a thickener, a wetting agent, a leveling agent, a defoaming agent, etc. may be added suitably.

[0049]In order to make an adhesive layer form, the pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention is obtained by applying the binder like the above to an exfoliation sheet, drying as occasion demands, making an adhesive layer form, and pasting together to a surface substrate. As a coater of this binder, a reverse roll coater, a knife coating machine, A bar coating machine, a slot die coater, an air knife coater, a reverse photogravure coating machine, a BARIO photogravure coating machine, etc. are used, and coverage is adjusted in the range about 15-100g/[m]² with dry weight. There is a possibility of the adhesion performance of the pressure sensitive adhesive sheet for tires obtained becoming insufficient incidentally by less than 15 g/m², and a binder overflowing at the time of the lamination of the pressure sensitive adhesive sheet for tires if 100 g/m² is exceeded on the other hand, or becoming a cause of

cohesive failure at the time of exfoliation.

[0050] It is not what is limited especially considering an adhesive layer as a wrap exfoliation sheet. The paper which laminated films, such as polyethylene, in high-density stencil paper like glassine, clay court paper, kraft, or paper of fine quality, A fluoro-resin, silicone resin, etc. are applied to the paper which applied polyvinyl alcohol, acrylic ester copolymer resin, etc. to paper of fine quality so that it may become a $0.1 - 3 \text{ g/m}^2$ grade with dry weight, and what provided the release agent layer by heat curing, ionizing radiation hardening, etc. is used suitably. As a coater in this case, a bar coating machine, an air knife coater, a direct photogravure coating machine, an offset photogravure coating machine, a multi stage roll coater, etc. are used suitably.

[0051]

[Example] Although an example is given to below and this invention is more concretely explained to it, of course, this invention is not limited to them.

[0052] Addition mixing of the epoxy cross-linking agent (trade name "SK dyne E-5C", Soken Chemical & Engineering, Inc. make) 0.3 weight section was carried out, and it was made example 1 (manufacture of binder coating liquid) acrylic-pressure-sensitive-adhesive (trade name "SK dyne 1986H", Soken Chemical & Engineering, Inc. make) 100 weight section with binder coating liquid. (Manufacture of the pressure sensitive adhesive sheet for tires) The above-mentioned binder is applied to a commercial polyethylene lamination releasing paper (a trade name "separation 80EPS cream", the Honshu Paper Co., Ltd. make) by a comma coating machine so that it may become 50 g/m^2 with dry weight, After making it dry for 1 minute at 120°C , it has a void inside as a surface substrate, It pasted together to the white poly poly pyrene film (a trade name "LABEL LYTE 150LLX-344", the product made by Mobil) (76 micrometers in thickness) which carried out biaxial stretching to total-layers coincidence by the lamination of three or more layers, and the pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention was obtained. [0053] In example 2 Example 1, have a void inside and a surface substrate is made to be the same as that of Example 1 except having considered it as the white polypropylene film (a trade name "LABEL LYTE 160LL-302", the product made by Mobil) (70 micrometers in thickness) which carried out biaxial stretching to total-layers coincidence by the lamination of three or more layers, The pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention was obtained.

[0054] In example 3 Example 1, it has a void for a surface substrate inside, The pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention was obtained like Example 1 except having considered it as the white polypropylene film (a trade name "LABEL LYTE 160LLX-1012", the product made by Mobil) (68 micrometers in thickness) which carried out biaxial stretching to total-layers coincidence by the lamination of three or more layers.

[0055] In example 4 Example 1, it has a void for a surface substrate inside, The pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention was obtained like Example 1 except having considered it as the white polypropylene film (a trade name "LABEL LYTE 260LLGX-302", the product made by Mobil) (56 micrometers in thickness) which carried out biaxial stretching to total-layers coincidence by the lamination of three or more layers.

[0056] In example 5 Example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention was obtained like Example 1 except having used the binder as rubber pressure sensitive adhesive (a trade name "Oliva Inn BPS-3942", the Toyo Ink, Inc. make), having dry-weight- 60 g/m^2 -applied and having dried.

[0057] In comparative example 1 Example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention was obtained like Example 1 except having used the surface substrate as the synthetic paper (a trade name "YUPOSGS80", the Oji-Yuka Synthetic Paper, Inc. make).

[0058] In comparative example 2 Example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention was obtained like Example 1 except having used the surface substrate as the foaming polypropylene film (a trade name "TOYOPARU P4225", the Toyobo Co., Ltd. make) (35 micrometers in thickness).

[0059] In comparative example 3 Example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention was obtained like Example 1 except having dry-weight- 15 g/m^2 -applied [of the binder] and having dried.

[0060] In comparative example 4 Example 1, the pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention was obtained like Example 1 except having dry-weight- 100 g/m^2 -applied [of the binder] and having dried.

[0061] Thus, about the obtained pressure sensitive adhesive sheet for tires, the following evaluation was performed and the result was shown in Table 1. [0062] The load at the time of exfoliating at the angle of 180 degrees at the hauling speed for 300-mm/with the Instron type hauling testing machine according to <evaluation-criteria> [adhesive power] JIS Z 0237 (g/25mm) was measured. (Adherend: Automobile tire) [0063] [Paste residue] The standard estimated the paste residue state of the adherend after exfoliating below again.

O : there is no paste residue.

** : A level with a possibility that a paste residue may become those with some, and an exterior problem.

x : The level which there is a paste residue and becomes an exterior problem.

[0064] [Label float] The wafer (22.5 cm long, 8 cm wide) of the obtained pressure sensitive adhesive sheet was stuck on the above-mentioned automobile tire, and the relief from the both ends of one day after was judged visually.

O : -- O : as for which ***** does not have a relief -- although there is a relief a little, it is satisfactory practically -- level x : -- the level which there is a relief considerably and poses a problem practically

[0065] [Contamination condition of a label printing side] The wafer (22.5 cm long, 8 cm wide) of the obtained pressure sensitive adhesive sheet was stuck on the above-mentioned automobile tire, it processed at 70 ** on the 5th, and contamination of the printing surface was judged visually.

O : -- pollution-free O : -- although there is contamination a little, it is satisfactory practically -- level x : -- the level which there is contamination considerably and poses a problem practically [0066] [Overall evaluation]

O : the level which poses a problem practically as a pressure sensitive adhesive sheet for level x : tires which is satisfactory practically as a pressure sensitive adhesive sheet for O : tires which is dramatically excellent as a pressure sensitive adhesive sheet for tires [0067]

[Table 1]

	密度	厚さ μ m	粘着力 g/25mm	糊残り	ラベル 浮き	ラベル印刷面 の汚染具合	総合 評価
実施例 1	0.63	76	1000	○	◎	◎	◎
実施例 2	0.68	70	1050	○	◎	◎	◎
実施例 3	0.70	68	1100	○	◎	◎	◎
実施例 4	0.56	56	1100	○	◎	○	○
実施例 5	0.63	76	700	△	◎	◎	○
比較例 1	0.81	80	1000	○	○	×	×
比較例 2	0.66	35	1150	○	◎	×	×
比較例 3	0.63	76	400	○	×	◎	×
比較例 4	0.63	76	1800	×	◎	◎	×

[0068]

[Effect of the Invention] The pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention was excellent in the adhesive strength to a tire, and when it removes from a tire, there is no paste residue, the label printing side by the shift substance from a tire was not polluted, either, and it was excellent so that clearly from the result of Table 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

WRITTEN AMENDMENT

----- [Written amendment]

[Filing date]November 28, Heisei 8

[Amendment 1]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0008

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[0008]As a surface substrate which constitutes the pressure sensitive adhesive sheet for tires of this invention, polypropylene is used as the main ingredients and the white film which has a void inside and which carried out biaxial stretching is used. What is necessary is just the white film with the void which uses polypropylene as the main ingredients which carried out biaxial stretching, and there is lamination of three or more layers, and if biaxial stretching was not carried out to total-layers coincidence, it will not become. The density of a surface substrate is 0.70 or less, and the 50-150-micrometer thing of thickness is good, and its 70-100-micrometer thing is more preferably good. There is a possibility that an amine system antiaging agent, aromatic oil, etc. may shift to a label surface the thing below 50 micrometers, and thickness may make a label black-ize. On the other hand, since pliability is lacked and curved-surface imitation nature falls, the thing over 150 micrometers has a possibility that the pressure sensitive adhesive sheet for tires may separate easily from a tire.

[Translation done.]